

# 天然セルロースの高温熱処理 —反応試験管の材質による分解・溶解現象について—

山本 裕之\* 瀬戸川城将\*\*

## Heat Treatment of Native Cellulose at High Temperatures — Degradation or Dissolution Caused by Various Materials of Reaction Test Tubes — .

Hiroyuki YAMAMOTO and Kuniyuki SETOGAWA

High-temperature heat treatment of natural cellulose was possible by controlling pH of alkali aqueous solution in a glass test tube. However, instead of glass test tube, the heat treatment of cellulose samples in stainless steel test tube (with stopper) have been significantly degraded or dissolved these samples under control of the pH. The causes have been examined. As a result, it is clear that the degradation or dissolution of cellulose by high-temperature heat treatment is not by controlling pH of alkali aqueous solution, to be possible by treating in sodium silicate controlled concentration.

Key Words : Native cellulose, NaOH aq., High-temperature heat treatment, Glass test tube, Stainless steel test tube

### 1. はじめに

地球上で自然が最も大量に生産するセルロースは、D—グルコースが $\beta$ —1, 4グリコシド結合した直鎖状の有機高分子であり、これまでセルロース材料として、またセルロース誘導体として多岐に利用されてきた。最近環境問題の高まりから、環境および人に優しいリニューアブルな材料として注目を浴び、セルロースの研究が盛んになっている。その天然セルロースの構造解析はX線回折測定よりセルロース I と名付けられた結晶構造を持つとされてきた。しかし、その詳細な構造については、天然に存在する天然セルロース結晶には例外も多く、いろいろなモデルが提出され、確定されていなかった。そこで、複雑な天然セルロース結晶から純粋な結晶を得る方法を見だし、天然セルロースの結晶が純粋な単一結晶セルロース I ではなく、セルロース I $_{\alpha}$  (三斜晶) と I $_{\beta}$  (単斜晶) と呼ばれる2種類の結晶からなる複合結晶であることを証明してき

た<sup>1-4)</sup>。純粋な結晶は、当初 260℃以上の高温水蒸気で処理することにより得ることができた。しかし、この場合ガラス繊維製シートにセルロース試料をはさんで処理する必要がある、ガラス繊維製シートを使用しない場合にはセ

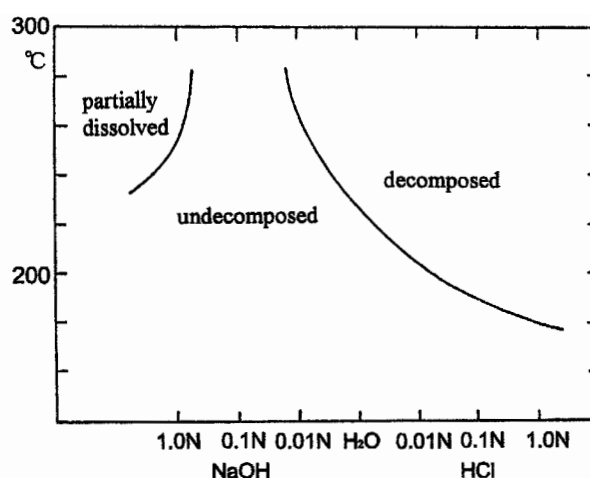


図1 種々の濃度の酸・塩基中、種々の温度で熱処理した木綿セルロースの状態

\*一般科目教室自然科学系 \*\*教育研究支援センター第三技術班

ルロース試料の著しい分解が生じた。この原因を検討した結果、図1に示すようにpHを制御したアルカリ水溶液中で高温熱処理が可能であることを明らかにした。さらに、試験管表面のアルカリによるガラスの浸食を防ぐためや封かん処理を簡便化するために、ステンレス試験管（栓付き）中で処理したところ、pHを制御しても、セルロース試料の著しい分解・溶解が生じた。その原因を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試料

天然セルロース試料として、バクテリアセルロースを使用した。バクテリアセルロースは Hesutrin — Schramm 培地<sup>5)</sup> 中に酢酸菌（菌株番号 ATCC23769）を加え、28℃で約2～3週間静置培養し、作製した。得られたバクテリアセルロースの精製は1%水酸化ナトリウム水溶液中、4時間、2回煮沸処理した後、水洗、凍結乾燥して行った。

### 2.2 反応容器

試験管にはガラス製試験管、ステンレス製試験管（栓付き）、及びテフロン製試験管（栓付き）の3種類を使用した。

### 2.3 熱処理

各種試験管にセルロース試料 100mg を入れ、その中に

それぞれ1, 2, 4, 8%の水酸化ナトリウム水溶液 10ml を加え、窒素に置換した後、オートクレープ中 200℃から 280℃で 30 分間熱処理した。熱処理後、水洗し、凍結乾燥後、重量を測定し分解率を得た。

## 3. 結果及び考察

図2はガラス試験管を用いて、種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液中、種々の温度で、バクテリアセルロースを熱処理した場合の分解率を示す。この結果、200℃では0.5%から8%の水酸化ナトリウム水溶液中、いずれの濃度においても10%程度しか分解や溶解が生じない。熱処理温度が260℃と高くなると、低濃度の0.5%から2%のアルカリ水溶液中では分解率がほぼ40%となる。これはバクテリアセルロースの結晶化度が60～70%程度であるため、分解・溶解されている部分は主に非晶成分で、結晶成分は分解・溶解されずに残っていると考えられる。さらに、280℃でも40%程度結晶成分が残っていると考えられる。しかし、4%、8%の高濃度のアルカリ水溶液中では260℃でほぼ100%分解・溶解が生じる。このようなバクテリアセルロースの熱処理結果は、図1の天然セルロース試料として使用した木綿セルロースの実験結果とほぼ一致している。

図3にはステンレス試験管を用いて、種々の濃度の水酸化ナトリウム水溶液中でバクテリアセルロースを熱処理した結果を示す。この結果、1%、2%の水酸化ナトリウ

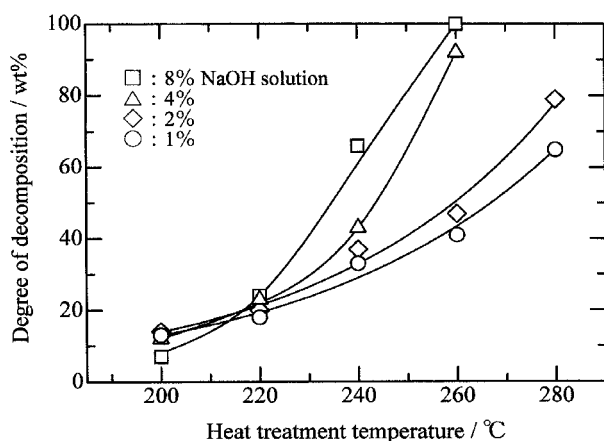


図2 ガラス試験管にて、各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で高温熱処理したバクテリアセルロースの分解率

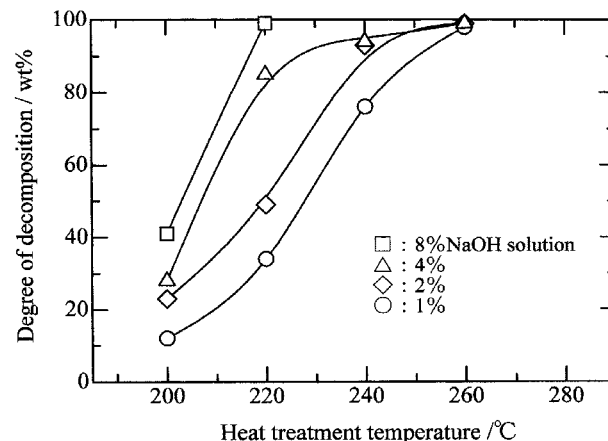


図3 ステンレス試験管にて、各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液中で高温熱処理したバクテリアセルロースの分解率

ム水溶液中、260℃ではほとんどのセルロースが分解・溶解する。また、4%、8%の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液中では220℃でほぼ100%分解・溶解が生じる。このようにステンレス試験管中では、ガラス試験管に比べ、220℃でもかなりの分解・溶解が生じる。このような原因として、鉄等の金属が触媒として作用し、分解・溶解の生じる可能性が考えられる。そこでテフロン試験管を用いて、同様の実験を行った。その結果を図4に示す。テフロン試験管は耐熱性が低いため、240℃、1%～4%の水酸化ナトリウム水溶液中で熱処理を行った。1%水酸化ナトリウム水溶液中では分解率が72%で、4%ではほぼ100%分解する。この結果はステンレス試験管の結果とほぼ一致している。このことから、鉄等の金属が触媒として作用している可能性のないことが分かる。次に、ステンレス試験管にガラス片を入れて実験を行った。その結果も図4に示す。240℃、1%水酸化ナトリウム水溶液中において分解率は39%で、4%では60%となる。1%水酸化ナトリウム水溶液中の結果は、ほぼガラス試験管中の熱処理結果と一致する。また、2、4%の水酸化ナトリウム中でもかなり分解・溶解が押さえられていることがわかる。このことはガラス片がセルロースの分解・溶解を抑制していることを示している。ガラス試験管中で処理した場合にも、試験管の表面の多少の浸食が認められる。これらのことから、ガラスがアルカリに一部溶解し、生成する物質がセルロースの分解・溶解を抑制していると考えられる。その溶解生成物の可能性としてケイ酸ナトリウムを推測し

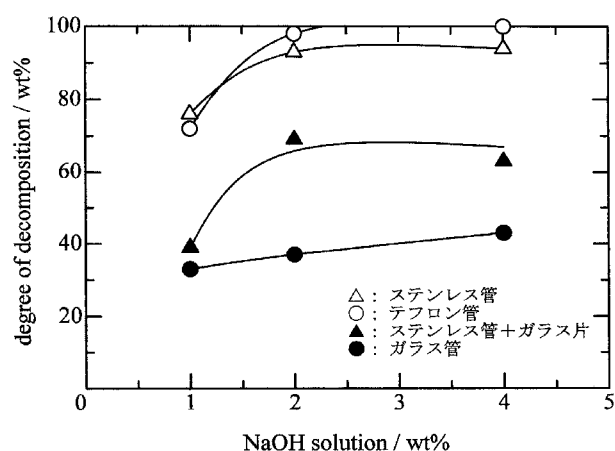


図4 種々の条件下、240℃で熱処理したバクテリアセルロースの分解率

た。そこで、ステンレス試験管に、各種濃度のケイ酸ナトリウム水溶液を入れ、セルロースを熱処理した。その結果を図5に示す。0.5%、1%ケイ酸ナトリウム水溶液中では280℃でも、分解・溶解が40%程度に押さえられる。しかし5%の高濃度では分解・溶解がかなり進行する。以上の結果より、ケイ酸ナトリウムがセルロースの分解・溶解を抑制することが明らかになった。また、各熱処理温度における、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度と分解率の関係を図6に示す。この図から、分解・溶解をもっとも抑制するケイ酸ナトリウム水溶液の濃度は1.5%程度であることがわかる。なお、ケイ酸ナトリウムがどのような作用でセルロースの分解・溶解を抑制しているかは明らかではなく、今後その作用について検討したい。

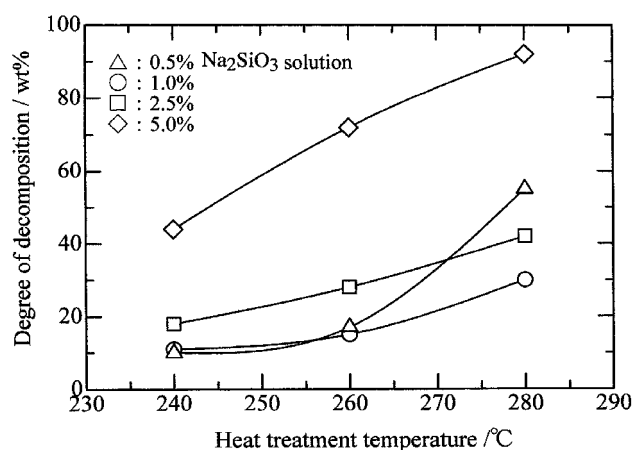


図5 ステンレス試験管にて、各種濃度のケイ酸ナトリウム水溶液中で高温熱処理したバクテリアセルロースの分解率

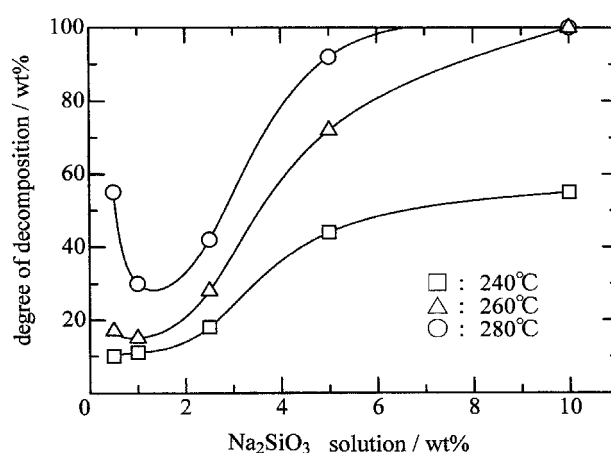


図6 各種熱処理温度におけるケイ酸ナトリウム水溶液の濃度と分解率

#### 4. 結論

天然セルロースの高温熱処理はガラス試験管中、0.1mol/l程度のアルカリ水溶液で処理することにより可能であった。しかし、ガラス試験管に代わり、ステンレス試験管（栓付き）を用いて高温熱処理を行った場合、pHを制御しても、セルロース試料の著しい分解・溶解が生じた。その原因を検討した結果、セルロースの分解・溶解を抑制しているのはアルカリ性の水溶液ではなく、ケイ酸ナトリウムが関与していることが明らかになった。なお、ケイ酸ナトリウムがどのような作用でセルロースの分解・溶解を抑制しているか、今後検討する必要がある。

#### 文 献

- 1) F. Horii, H. Yamamoto, R. Kitamaru, M. Tanahashi, and T. Higuchi. *Macromolecules*, 20, p2946-2949, 1987.
- 2) H. Yamamoto, F. Horii, and H. Odani. *Macromolecules*, 22, p4130-4132, 1989.
- 3) J. Sugiyama, T. Okano, H. Yamamoto, and F. Horii. *Macromolecules*, 23, p4130-4132, 1990.
- 4) H. Yamamoto, and F. Horii. *Macromolecules*, 26, p1313-1317, 1993.
- 5) M. Schramm, S. Hestrin, and J. gen. *Microbiol.*, 11, p123, 1954.